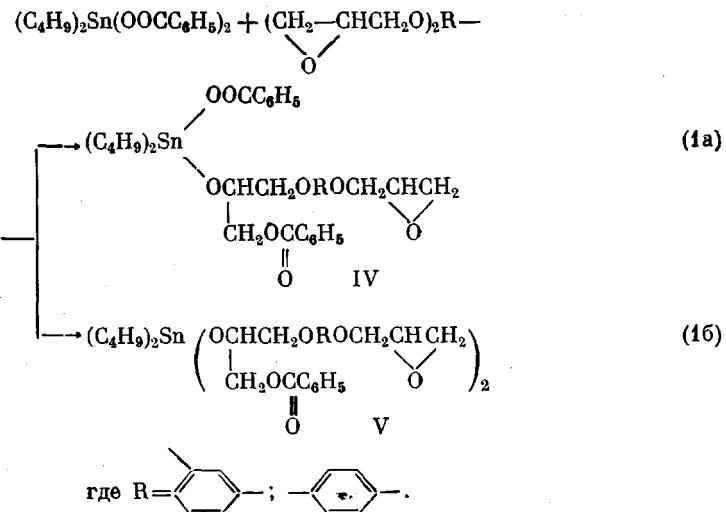


стадией процесса являются реакции (1а) и (1б):



Далее продукты реакций (1а) и (1б) реагируют с эпоксидной группой по связи Sn—O—C (реакция (2)), а также происходит алкилирование ароматического ядра (реакция (3)) и взаимодействие эпоксидных групп с образовавшимися гидроксильными группами (реакция (4)). С увеличением избытка диглицидного эфира увеличивается доля реакций (2), (3) и соответственно (4), приводящих к спиртовому полимеру; в то же время увеличивается число актов зарождения цепи — реакции (1а) и (1б), что приводит к увеличению содержания олова в спиртом полимере (большее доли концевых групп типа IV и V). С увеличением избытка ДБДБО увеличивается также содержание олова в спиртом полимере из-за увеличения числа актов зарождения цепи (и соответственно концевых групп), однако в этом случае увеличение доли реакций (1а) и (1б) приводит к уменьшению выхода спиртого полимера.

Украинский научно-исследовательский институт пластмасс

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1277746; Изобр. за рубежом, 13, 31, 1972.
 2. Пат. США 3769226; РЖХим, 1974, 19C489П.
 3. Пат. США 3622524; РЖХим, 1974, 14C552П.
 4. Франц. заявка 2017310; Официальный бюлл., 28, № 7, 1970.
 5. М. С. Клебанов, И. М. Шологон, Т. В. Новикова, Ж. общ. химии, 47, 1084, 1977.

УДК 541.64:547.538

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ ИЗ СМЕСИ *n*- и *m*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛОВ И ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А.

Ранее мы сообщали [1-3] о синтезе разветвленных олигофениленов из *n*-диэтилбензола, фенил- и винилапетиленов.

С целью уძешевления исходных мономеров, необходимых для синтеза разветвленных олигофениленов представлялось интересным исследовать возможность использования для синтеза олигофениленов смеси *n*- и *m*-этилфенилаптиленов (ЭФА) и смеси *n*- и *m*-диэтинилбензолов (ДЭБ).

Реакции проводили в *n*-гептане в присутствии каталитической системы типа $(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$, при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 3 : 1$; концентрации мономеров 0,16, катализатора — 0,017 моль/л.

Из таблицы видно, что средний выход продукта реакции колеблется в интервале от 55 до 90 %.

ЭФА с количественным выходом по реакции тримеризации превращается в *трист-(этилфенил)бензол*.

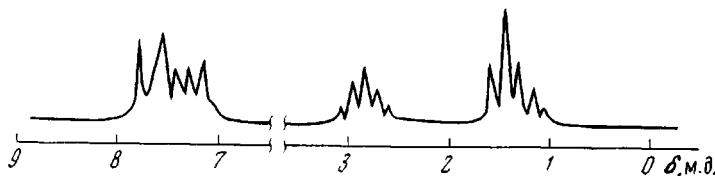


Рис. 1. Спектр ПМР *трист-(этилфенил)бензола*

Образование последнего доказано на основании данных ПМР- и ИК-спектров. По данным спектров ПМР сумма протонов фенильных ядер и протонов алифатических групп равна между собой (по 15) (рис. 1). На ИК-спектре отсутствует полоса поглощения, характерная для остаточных этинильных групп (3300 cm^{-1}).

Найдено, %: C 91,8; H 7,80. Вычислено, %: C 92,3; H 7,70.

Молекулярная масса, определенная эбулиоскопически в бензole, равна 430.

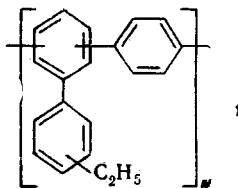
Выход и растворимость продуктов реакции

Диацетилен (ДА)	Моноацетилен (МА)	Мольное соотношение ДА : МА	Выход, %	Раствори- мость в бен- золе и хло- роформе *
<i>n</i> -ДЭБ	Смесь ЭФА	0:1	90	р
»	»	1:1	54	ч.р
»	»	1:1,5	55	ч.р
»	»	1:2	66	ч.р
Смесь ДЭБ	Фенилацетилен	1:0	90	н.р
»	»	1:1,5	58	р
»	Смесь ЭФА	1:2	69	р

* р — растворим, ч.р — частично растворим, н.р — нерастворим.

При получении олигофенилена из ди- и моноацетилена доля последнего в соотношении исходных мономеров влияет как на текучесть, так и на растворимость продукта реакции. Так, по мере увеличения доли ЭФА исходной смеси возрастает деформация под нагрузкой олигофенилена (рис. 2) и его растворимость (таблица). Однако рост растворимости в случае ЭФА происходит медленнее, чем в случае фенилацетилена. Полная растворимость олигофенилена из *n*-ДЭБ и ЭФА наблюдается при соотношении мономеров в исходной смеси, равном 1 : 3, в то время как для *n*-ДЭБ и фенилацетилена она наблюдается при соотношении 1 : 1,5. У олигомера, полученного из *n*-ДЭБ и ЭФА, на спектре ПМР проявлялись протоны фенильных ядер, алифатических и остаточных этинильных групп.

Ввиду малой интенсивности протонов остаточных этинильных групп их учитывали в сумме с протонами групп C_2H_5 . Полученное соотношение суммы фенильных и алифатических протонов на основании экспериментальных данных равно 2—2,2, что соответствует строению элементарного звена олигомера разветвленного строения.



для которого соотношение фенильных протонов к алифатическим равно 2,2.

Введение алифатической группы в олигофенилен значительно понижает его термостойкость. Как видно из рис. 3, при нагревании олигофенилена из *n*-ДЭБ и ЭФА в изотермических условиях при 350° на воздухе образец в течение 6 час. теряет более 30% своего начального веса.

Полициклотримеризация одной только смеси *n*- и *m*-ДЭБ приводит к образованию нерастворимых продуктов реакции, сходных по своим свойствам с продуктами, полученными из *n*-ДЭБ. Они имеют значительное

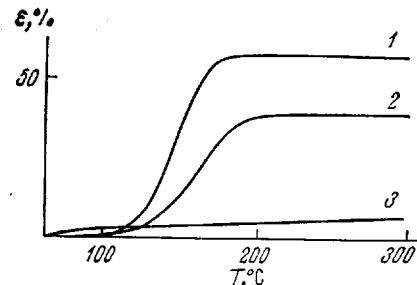


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые олигофениленов из ДЭБ и ЭФА при мольном соотношении 1 : 2 (1); 1 : 1,5 (2); 1 : 1 (3)

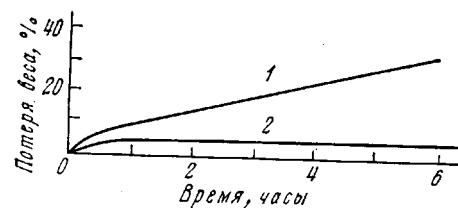


Рис. 3

Рис. 3. Потеря веса при изотермическом нагревании на воздухе при 350° олигофениленов из *n*-ДЭБ и ЭФА (1) и на основе смеси *n*- и *m*-ДЭБ и фенилацетилена (2)

количество остаточных этинильных групп (около одной на три фенильных ядра по данным ИК-спектров), способны к доотверждению и обладают высокой термо- и теплостойкостью.

При взаимодействии смеси *n*- и *m*-ДЭБ с фенилацетиленом при соотношении 1 : 1,5 был получен полностью растворимый продукт, ненасыщенность которого меньше, чем у полимера на основе только смеси *n*- и *m*-ДЭБ (в среднем одна этильная группа на 12 фенильных ядер). Этот продукт обладает несколько большей текучестью, чем олигофенилен из *n*-ДЭБ и фенилацетилена. Его сплавление начинается после значительного размягчения. Это явление, по-видимому, связано с большей хаотичностью строения продукта реакции на основе *n*- и *m*-ДЭБ и фенилацетилена по сравнению со строением олигомера из *n*-ДЭБ и фенилацетилена.

На спектре ПМР олигофенилена на основе смеси *m*- и *n*-ДЭБ и фенилацетиlena проявились только протоны фенильных ядер и остаточных этинильных групп. Изотермические исследования образца этого олигофенилена (рис. 3) показали потери веса при нагревании в течение 6 час., равные 4%, что не превышает соответствующие потери для олигофенилена, полученного из *n*-ДЭБ и фенилацетилена.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., **B14**, 886, 1972.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомолек. соед., **B16**, 201, 1974.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Авт. свид. 382643, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 23, 64.